

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-195661

(43)Date of publication of application : 14.07.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
H05B 33/14

(21)Application number : 10-370280

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 25.12.1998

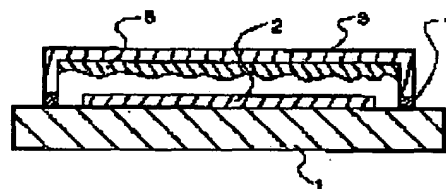
(72)Inventor : KAWASHIMA MASAYUKI
EBISAWA AKIRA
ONIZUKA OSAMU
ENDO HIROYUKI
HAYAKAWA TOSHIO

(54) ORGANIC EL ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To effectively suppress the reduction of luminance and the occurrence of dark spots as the driving time elapses by sealing an organic EL structure formed on a substrate with a sealing plate, and arranged a mixture of an organic compound specified with the range of the melting point and a desiccant on the inner face of the sealing plate.

SOLUTION: A sealing plate 3 is bonded, fixed and sealed by an adhesive 4 to cover an organic EL structure 2 formed on a substrate 1 at a prescribed interval. A mixture 5 of an organic compound and a desiccant is arranged on the inner face side of the sealing plate 3. The organic compound has the melting point mp 70-200° C, particularly 90-150° C, and must be a solid at the operating environmental temperature of an element. The coating quantity of the mixture 5 of the organic compound and the desiccant is preferably set to 0.0001-0.5 g/cm². The desiccant exerting a moisture absorbing effect in the organic compound and not reacted with the organic compound easily such as calcium hydride, strontium hydride or aluminum hydride is preferably used. Wax or a polymer organic compound is preferably used for the organic compound.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-195661

(P2000-195661A)

(43) 公開日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/14		33/14	A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-370280

(22) 出願日 平成10年12月25日 (1998. 12. 25)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 川島 真祐紀

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 海老沢 晃

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

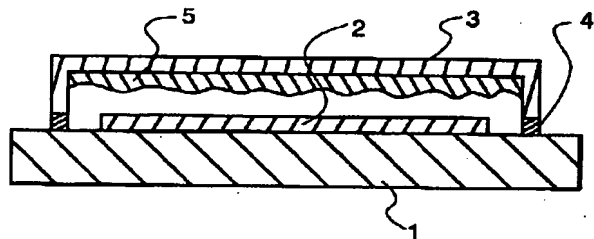
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の経時劣化を有効に抑制し、初期性能を長期間維持できるとともに、簡単な封止工程で製造でき、しかも低コストの有機EL素子を実現する。

【解決手段】 基板1と、この基板1上に形成された有機EL構造体2と、この有機EL構造体2を封止する封止板3とを有し、前記封止板3の内面には、乾燥剤と融点が70℃以上200℃以下の有機化合物との混合物5が配置されている有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、

前記封止板の内面には、乾燥剤と融点が70℃以上200℃以下の有機化合物との混合物が配置されている有機EL素子。

【請求項2】 前記有機化合物は、ワックス状の化合物である請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記有機化合物は、高分子有機化合物である請求項1の有機EL素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機化合物を用いた有機EL素子に関し、さらに詳細には、基板上に積層された有機EL構造体を保護するための封止構造に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機EL素子が盛んに研究されている。これは、ホール注入電極上にトリフェニルジアミン(TPD)などのホール輸送材料を蒸着により薄膜とし、その上にアルミキノリノール錯体(AIQ3)などの蛍光物質を発光層として積層し、さらにMgなどの仕事関数の小さな金属電極(電子注入電極)を形成した基本構成を有する素子で、10V前後の電圧で数100から数10000cd/m²ときわめて高い輝度が得られることで注目されている。

【0003】ところで、有機EL素子は水分により劣化することが知られている。水分の影響により、例えば、発光層と電極層との間で剥離が生じたり、構成材料が変質してしまったりして、ダークスポットと称する非発光領域が生じたり、発光面積が縮小したりして所定の品位の発光が維持できなくなってしまう。

【0004】この問題を解決するための方法として、例えば、特開平5-36475号公報、同5-89959号公報、同7-169567号公報等に記載されているように、有機EL積層構造体部分を被う気密ケース、封止層等を基板上に密着固定して外部と遮断する技術が知られている。

【0005】しかし、このような封止層等を設けたとしても、やはり、駆動時間の経過に伴い外部から侵入する水分の影響によって、発光輝度が減少したり、ダークスポットが生じたり、これが拡大したりして発光面積が縮小し、素子が劣化し、ひいては、発光不良が悪化して使用不能になってしまう。

【0006】また、有機EL構造体を気密ケース内に収納し、このケース内に乾燥剤を配置することが提案されている。例えば、特開平3-261091号公報には、乾燥剤として五酸化二リン(P₂O₅)が開示されている。しかし、P₂O₅は水分を吸収してその水に溶解(潮

解)し、リン酸となり、有機EL構造体に悪影響を及ぼしてしまう。また、P₂O₅の封入方法が著しく限られるため実用的ではない。

【0007】特開平6-176867号公報には、微粉末固体脱水剤を外部の保護ケース内に充填する有機EL素子が開示されている。微粉末固体脱水剤としては、ゼオライト、活性アルミナ、シリカゲル、酸化カルシウムが挙げられている。しかし、外部ケース内に微粉末固体脱水剤を充填する工程や、この微粉末固体脱水剤が充填された外部ケースを取り付ける工程を必要とし、製造工程が煩雑となる。さらに、ゼオライトのような水分を物理吸着する乾燥剤を直接素子と接するような状態でケース内に配置することとすると、有機EL素子が発光する際の熱で吸着した水分を放出してしまうので、十分な寿命が得られない。

【0008】これに対し、特開平9-148066号公報には、乾燥剤として化学的に水分を吸着するとともに吸湿しても固体状態を維持する化合物、具体的には、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、硫酸塩、金属ハロゲン化合物が挙げられている。これらの化合物は水分を化学吸着するので、水分の再放出が起こらず、素子の寿命は長くなる。しかし、固体乾燥剤を気密ケース内に保持することは容易でなく、しかも新たな工程を必要とし、素子の寿命としてもまだ不十分である。

【0009】特開平5-114486号公報、特開平5-41281号公報には、素子を脱水剤を含有するフッ素炭化水素からなる不活性液状化合物中に保存する方法が開示されている。この方法は、有機EL素子を水分から保護する上である程度の効果はあるものの、前記脱水剤を含有する不活性液状化合物を注入する工程を必要とし、封止工程が煩雑となる。

【0010】以上のように、従来の封止技術は、駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の劣化現象を抑制する効果が不十分であったり、ある程度の封止効果はあるとしても、封止工程が複雑になったり、コストがかかるといった問題を有していた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の経時劣化を有効に抑制し、初期性能を長期間維持できるとともに、簡単な封止工程で製造でき、しかも低コストの有機EL素子を実現することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の構成により達成される。

(1) 基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、前記封止板の内面には、乾燥剤と融点が70℃以上200℃以下の有機化合物との混合物が配置されている有機EL素子。

0℃以下の有機化合物との混合物が配置されている有機EL素子。

(2) 前記有機化合物は、ワックス状の化合物である上記(1)の有機EL素子。

(3) 前記有機化合物は、高分子有機化合物である上記(1)の有機EL素子。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、基板と、この基板上に形成された有機EL構造体と、この有機EL構造体を封止する封止板とを有し、前記封止板の内面には、乾燥剤と融点が70℃以上200℃以下の有機化合物との混合物が配置されている。

【0014】有機EL構造体を封止する封止板の内面に、乾燥剤と融点が70℃以上200℃以下の有機化合物との混合物を配置することにより、きわめて簡単な構造で有機EL構造体を強力に封止することができ、製造工程が簡単で、しかも水分を効果的に除去し、素子の経時劣化現象を防止することができる。

【0015】乾燥剤が混合される有機化合物としては、特に限定されるものではないが、融点mpが70℃以上200℃以下、特に90℃以上150℃以下であり、素子の使用環境温度で固体状である必要がある。融点が上記範囲以下であると使用環境によっては乾燥剤と有機化合物との混合物が流動してしまうおそれがある。融点が上記範囲以上になると、乾燥剤と有機化合物との混合物を塗布したりして封止板の内面に配置することが困難になってくる。具体的には、ワックス、または高分子有機化合物が好ましい。

【0016】ワックスは、乾燥剤との組み合わせにより、乾燥剤と容易に反応しないような材料を用いることが好ましい。具体的には、以下の材料の中から乾燥剤との組み合わせにおいて、最適なものを選択するとよい。例えば、ワックス（具体的には、パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックスのような天然ワックス等）等の他、油脂（具体的には、脂肪または固体脂と称されるもの）等のようにワックスと同等な性質を有する有機化合物を用いることができる。ワックスや油脂の成分は、炭化水素（具体的には、炭素数22以上のアルカン系の直鎖炭化水素等）、脂肪酸（具体的には、炭素数12以上のアルカン系の直鎖炭化水素の脂肪酸等）、脂肪酸エステル（具体的には、炭素数20以上の飽和脂肪酸とメチルアルコール等の低級アルコールとから得られる飽和脂肪酸のメチルエステル等）、脂肪酸アミド（具体的には、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドなどの不飽和脂肪酸アミド等）、脂肪族アミン

（具体的には、炭素数16以上の脂肪族第1アミン）、高級アルコール（具体的には、炭素数16以上のn-アルキルアルコール）などである。これらのなかでも特に石油系ワックスが好ましい。

【0017】高分子化合物は、塗布などを容易に行うことができ、乾燥剤との組み合わせにより、乾燥剤と容易に反応しないような材料を用いることが好ましい。具体的には、以下の材料の中から乾燥剤との組み合わせにおいて、最適なものを選択するとよい。例えば、ポリエチレン樹脂(PE)、ポリプロピレン樹脂(PP)等が挙げられる。また、ホットメルト材として、エチレン-酢酸ビニル共重合体[EVA(酢酸ビニル含有率が15~50%程度)]等を用いてもよい。

【0018】上記有機化合物と乾燥剤との混合物の塗布量としては、使用する材料の比重にもよるが、0.001~0.5g/cm²、特に0.01~0.1g/cm²程度が好ましい。塗布方法としては、ロールコート、ブレードコート、刷毛塗り、印刷の他、ディスペンサー等を用いてもよい。

【0019】乾燥剤としては、上記有機化合物において吸湿効果を発揮し、有機化合物と容易に反応しないようなものであれば特に限定されるものではないが、例えば、水素化カルシウム(CaH₂)、水素化ストロンチウム(SrH₂)、水素化バリウム(BaH₂)、水素化アルミニウムリチウム(AlLiH₄)、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化カリウム(K₂O)、酸化カルシウム(CaO)、酸化バリウム(BaO)、酸化マグネシウム(MgO)等を挙げることができる。

【0020】上記乾燥剤のなかでも特に、水素化カルシウム(CaH₂)、水素化ストロンチウム(SrH₂)、水素化バリウム(BaH₂)および水素化アルミニウムリチウム(AlLiH₄)等が好ましい。

【0021】乾燥剤の含有量としては、上記有機化合物を含めた全成分に対して、好ましくは5~80重量%、特に20~70重量%である。乾燥剤の含有量が5重量%に満たないと乾燥剤による吸水効果が十分でなくなり、70重量%を超えると乾燥剤を有機化合物により固定・保持することが困難となり、乾燥剤の脱落などによりドしにダメージを与えるおそれが生じる。乾燥剤は、通常、上記有機化合物中に分散された状態で用いられる。乾燥剤の平均粒径としては、0.1~10μm程度である。

【0022】次に、図を参照しつつ本発明の有機EL素子についてより具体的に説明する。図1は、本発明の有機EL素子の一構成例を示す概略断面図である。図1において、基板1上に形成されている有機EL構造体2と、この有機EL構造体2を覆うように所定間隔において配置されている封止板3とを有する。また、封止板3は接着剤4により接着・固定され、封止される。そして、接着剤4にて固定されている封止板の内面側には、有機化合物と乾燥剤との混合物5が配置されている。

【0023】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。ガラス平板

を用いることで、安価でしかも薄型の有機EL表示装置とすることができる。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、その他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0024】封止板の大きさとしては、特に限定されるものではなく、表示部位のデザイン、および回路設計等により、適宜好適な大きさに調整される。その厚さは、平板で通常、0.1~5mm程度である。なお、封止板に凹部を形成し、この部分に有機EL構造体、またはその一部を収納するようにすることも可能である。

【0025】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。スペーサーは、通常、粒径の揃った粒状物であるが、その形状は特に限定されるものではなく、スペーサーとしての機能に支障のないものであれば種々の形状であってもよい。その大きさとしては、円換算の直径が1~20 μm 、より好ましくは1~10 μm 、特に2~8 μm が好ましい。このような直径のものは、粒長100 μm 以下程度であることが好ましく、その下限は特に規制されるものではないが、通常直径と同程度以上である。

【0026】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8 μm の範囲が好ましい。

【0027】スペーサーは、予め封止用接着剤中に混入されていても、接着時に混入してもよい。封止用接着剤中におけるスペーサーの含有量は、好ましくは0.01~30wt%、より好ましくは0.1~5wt%である。

【0028】本発明に使用される封止用接着剤としては、熱硬化型の接着剤も使用することができるが、有機EL構造体への影響を考慮すると光硬化型の接着剤が好ましい。例えば、エステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、アクリル樹脂アクリレート等の各種アクリレート、ウレタンポリエステル等の樹脂を用いたラジカル系接着剤や、エポキシ、ビニルエーテル等の樹脂を用いたカチオン系接着剤、チオール・エン付加型樹脂系接着剤等が挙げられ、中でも酸素による阻害が無く、照射後も重合反応が進行するカチオン系接着剤が好ましい。

【0029】カチオン系接着剤としては、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤が好ましい。有機EL構造体部分の各層構成材料のガラス転移温度が

140℃以下、特に80~100℃程度である。従って、通常の熱硬化型の接着剤を用いると、その硬化温度が140~180℃程度であるため、その硬化の際に有機EL構造体が軟化してしまい、特性の劣化が生じてしまうという問題がある。一方、紫外線硬化型接着剤の場合は、このような有機EL構造体の軟化というような問題は生じないが、現在一般に用いられている紫外線硬化型接着剤はアクリル系であり、その硬化の際にその成分中のアクリルモノマーが揮発し、それが上記有機EL構造体の各構成材料に悪影響を及ぼし、その特性を劣化させるという問題がある。そこで、本発明においては、以上のような問題のない、あるいは極めて少ない接着剤である、上記のカチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0030】なお、紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤として市販されているものの中には、紫外線加熱硬化併用型のエポキシ樹脂接着剤が含まれる場合があるが、この場合には、ラジカル硬化タイプのアクリル系樹脂と加熱硬化タイプのエポキシ樹脂が混合あるいは変性してある場合が多く、前記のアクリル系樹脂のアクリルモノマーの揮発の問題や熱硬化型エポキシ樹脂の硬化温度の問題が解決しておらず、本発明の有機ELディスプレイに用いる接着剤としては好ましくない。

【0031】カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤とは、主たる硬化剤として紫外線等の照射による光分解でルイス酸触媒を放出するルイス酸塩型硬化剤を含み、照射により発生されたルイス酸が触媒となって主成分であるエポキシ樹脂がカチオン重合型の反応機構により重合し、硬化するタイプの接着剤である。

【0032】上記接着剤の主成分たるエポキシ樹脂としては、エポキシ化オレフィン樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ノボラックエポキシ樹脂等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、芳香族ジアゾニウムのルイス酸塩、ジアリルヨードニウムのルイス酸塩、トリアリルスルホニウムのルイス酸塩、トリアリルセレンニウムのルイス酸塩等が挙げられる。これらのうちでは、ジアリルヨードニウムのルイス酸塩が好ましい。

【0033】接着剤の塗布量としては、積層されている有機EL構造体の大きさや有機EL素子で構成されるディスプレイの種類や構造等にもよるが、好ましくは $6 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ 、特に $8 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ 程度が好ましい。また、接着剤層の厚みとしては、通常封止板の配置位置の高さ、すなわち積層されている有機EL構造体の厚みに、所定の空隙を確保できる厚みとなり、特に規制されるものではないが、通常 $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^3 \text{nm}$ 、好ましくは $5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^3 \text{nm}$ 、特に $2 \times 10^4 \sim 2 \times 10^3 \text{nm}$ 程度である。

【0034】接着剤を用いて、封止板を接着し密封す

る。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、特に1 ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1 ppm程度である。

【0035】基板材料としては、基板側から発光した光を取り出す構成の場合、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料を用いる。また、逆積層の場合には、基板は透明でも不透明であってもよく、不透明である場合にはセラミックス等を使用してもよい。

【0036】また、基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0037】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いれば良いが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0038】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0039】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0040】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0041】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物（サブフタロシアニン等も含む）、ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0042】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィー・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、ITO、IZOの成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0043】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0044】本発明の有機EL構造体は、以下のような構成により得ることができる。ホール注入電極は、通常基板側の電極として形成され、発光した光を取り出す構成であるため、透明ないし半透明な電極が好ましい。透

明電極としては、ITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）、ZnO、SnO₂、In₂O₃等が挙げられるが、好ましくはITO（錫ドープ酸化インジウム）、IZO（亜鉛ドープ酸化インジウム）が好ましい。ITOは、通常In₂O₃とSnOとを化学量論組成で含有するが、O量は多少これから偏倚していてもよい。

【0045】ホール注入電極の厚さは、ホール注入を十分行える一定以上の厚さを有すればよく、好ましくは10～500nm、さらには30～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと剥離、加工性の悪化、応力による障害、光透過性の低下や、表面の粗さによるリーク等の問題が生じてくる。逆に厚さが薄すぎると、製造時の膜強度やホール輸送能力、抵抗値の点で問題がある。

【0046】このホール注入電極層は蒸着法等によっても形成できるが、好ましくはスパッタ法により形成することが好ましい。

【0047】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、より好ましくは60%以上、特に80%以上、さらには90%以上であることが好ましい。透過率が低くなると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。なお、コントラスト比を向上させたりして視認性を向上させる目的等のため、比較的低い透過率とする場合もある。

【0048】電子注入電極としては、低仕事関数の物質が好ましく、例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Al、Ag、In、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系を用いることが好ましい。合金系としては、例えばAg-Mg（Ag：1～20at%）、Al-Li（Li：0.3～14at%）、In-Mg（Mg：50～80at%）、Al-Ca（Ca：5～20at%）等が好ましい。また、これらの酸化物を、補助電極と組み合わせて形成してもよい。なお、電子注入電極は蒸着法やスパッタ法で形成することが可能である。

【0049】電子注入電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすればよく、0.1nm以上、好ましくは1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。電子注入電極の上には、さらに保護電極を設けてもよい。

【0050】保護電極の厚さは、電子注入効率を確保し、水分や酸素あるいは有機溶媒の進入を防止するため、一定以上の厚さとすればよく、好ましくは50nm以上、さらには100nm以上、特に100～1000nmの範囲が好ましい。保護電極層が薄すぎると、その効果が得られず、また、保護電極層の段差被覆性が低くなって

しまい、端子電極との接続が十分ではなくなる。一方、保護電極層が厚すぎると、保護電極層の応力が大きくなるため、ダークスポットの成長速度が速くなってしまふ。

【0051】電子注入電極と保護電極とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常100～1000nm程度とすればよい。

【0052】電極成膜後に、前記保護電極に加えて、SiO_x等の無機材料、テフロン、塩素を含むフッ化炭素重合体等の有機材料等を用いた保護膜を形成してもよい。保護膜は透明でも不透明であってもよく、保護膜の厚さは50～1200nm程度とする。保護膜は、前記の反応性スパッタ法の他に、一般的なスパッタ法、蒸着法、PECVD法等により形成すればよい。

【0053】次に、有機EL構造体の有機物層について詳述する。発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜の積層膜からなる。

【0054】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0055】発光層は、必要により、狭義の発光層の他、さらに有機材料のホール輸送層を設けたり、電子注入輸送層等を有していても良い。

【0056】ホール注入輸送層は、無機ホール注入層からのホールの注入を容易にする機能、ホールを安定に輸送する機能および電子を妨げる機能を有するものであり、電子注入輸送層は、電子注入電極からの電子の注入を容易にする機能、電子を安定に輸送する機能およびホールを妨げる機能を有するものである。これらの層は、発光層に注入されるホールや電子を増大・閉じこめさせ、再結合領域を最適化させ、発光効率を改善する。

【0057】発光層の厚さ、ホール輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0058】ホール注入輸送層の厚さおよび電子注入輸送層の厚さは、再結合・発光領域の設計によるが、発光層の厚さと同程度または1/10～10倍程度とすればよい。ホール・電子の注入層と輸送層とを分ける場合は、注入層は1nm以上、輸送層は1nm以上とするのが好ましい。このときの注入層、輸送層の厚さの上限は、通常、注入層で500nm程度、輸送層で500nm程度である。このような膜厚については、注入輸送層を2層設けるときも同じである。

【0059】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような

蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、12-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリアルエテン誘導体等を用いることができる。

【0060】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせ使用することが好ましく、ドープメントとしての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10wt%、さらには0.1～5wt%であることが好ましい。ホスト物質と組み合わせ使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0061】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等を開示されているものを挙げることができる。

【0062】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ[f]-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジプロモ-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ〔亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン〕等がある。

【0063】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルトクレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタクレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ

ークレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,4-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,4,6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2,3,5,6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト)(3,5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0064】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2,4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)-

μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0065】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0066】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0067】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20wt%、さらには0.1~15wt%とすることが好ましい。

【0068】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0069】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール輸送層性の化合物および電子注入輸送性の化合物の中から選択すればよい。なかでも、ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えばホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0070】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(AIq3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラ

アリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0071】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0072】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送性の化合物の重量比が、 $1/99 \sim 99/1$ 、さらに好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、特に好ましくは $20/80 \sim 80/20$ 程度となるようにすることが好ましい。

【0073】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には $1 \sim 85 \text{ nm}$ とすることが好ましく、さらには $5 \sim 60 \text{ nm}$ 、特に $5 \sim 50 \text{ nm}$ とすることが好ましい。

【0074】また、混合層の形成方法としては、異なる蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0075】また、ホール注入輸送層には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物（テトラアリールジアミンないしトリフェニルジアミン：TPD）、芳香族三級アミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0076】電子注入輸送層には、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。電子注入輸送層は

発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入輸送層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0077】電子注入輸送層を電子注入層と電子輸送層とに分けて積層する場合には、電子注入輸送層用の化合物の中から好ましい組み合わせを選択して用いることができる。このとき、電子注入電極側から電子親和力の値の大きい化合物の順に積層することが好ましい。このような積層順については、電子注入輸送層を2層以上設けるとしても同様である。

【0078】ホール輸送層、発光層および電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が $0.2 \mu\text{m}$ を超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならなくなり、ホールの注入効率も著しく低下する。

【0079】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01 \sim 1 \text{ nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0080】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0081】有機EL素子は、直流駆動やパルス駆動され、また交流駆動も可能である。印加電圧は、通常、 $2 \sim 3 \text{ V}$ 程度である。

【0082】

【実施例】＜乾燥剤・樹脂混合物の調整：サンプル1＞
有機化合物としてワックス（日化精工社製、商品名：ブルーワックス、mp：約 90°C ）を用い、乾燥剤として： CaH_2 を用いた。次に、水分含有率を 100 ppm 以下の N_2 雰囲気下で前記ワックスを 150°C まで加熱し、前記ワックス：100重量部に対し乾燥剤：100重量部添加し、混合・攪拌し、乾燥剤・樹脂混合物を得た。得られた乾燥剤・樹脂混合物を、 170°C に加熱し、溶融させ、ガラス封止板の内面側（有機EL構造体と対向する側）となる部位上に塗布した。このときの塗布量は、約 0.05 g/cm^2 とした。

【0083】次いで、この乾燥剤・樹脂混合物が塗布されたガラス封止板を室温下で放置し冷却した。室温下で乾燥剤・樹脂混合物は固化し、流動現象は全く見られなかった。これにより、ガラス封止板上に極めて容易に乾

燥剤が固定されることが確認できた。

【0084】<乾燥剤・樹脂混合物の調整> サンプル2 >有機化合物としてポリエチレン系樹脂（三井化学社製、商品名：ハイワックス410P、mp：118℃）を用い、乾燥剤として：CaH₂を用いた。次に、水分含有率を100ppm以下のN₂雰囲気下で前記樹脂を150℃まで加熱し、前記樹脂：100重量部に対し乾燥剤を100重量部添加し、混合・攪拌し、乾燥剤・樹脂混合物を得た。得られた乾燥剤・樹脂混合物を、170℃に加熱し、熔融させ、ガラス封止板の内面側（有機EL構造体と対向する側）となる部位上に塗布した。このときの塗布量は、約0.05g/cm²とした。

【0085】次いで、この乾燥剤・樹脂混合物が塗布されたガラス封止板を室温下で放置し冷却した。室温下で乾燥剤・樹脂混合物は固化し、流動現象は全く見られなかった。これにより、ガラス封止板上に極めて容易に乾燥剤が固定されることが確認できた。

【0086】<有機EL素子の作製> ガラス基板としてコーニング社製商品名7059基板を中性洗剤を用いてスクラブ洗浄した。

【0087】この基板の上にITO酸化物ターゲットを用いRFマグネトロンスパッタリング法により、基板温度250℃で、膜厚200nmのITOホール注入電極層を形成した。

【0088】ITO電極層等が形成された基板の表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0089】次いで、蒸着法により、4, 4', 4'-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDATA）を蒸着速度0.1nm/secで55nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成し、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0090】さらに、減圧を保ったまま、N, N', N'-テトラキス（m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）と、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）と、

ルブレンとを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして100nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD：Alq3＝1：1（重量比）、この混合物に対してルブレンを10体積%ドーブした。

【0091】次いで、減圧を保ったまま、AlLi（Li：7at%）を1nmの厚さに蒸着し、続けてAlを200nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極とした。

【0092】最後に前記サンプル1, 2の乾燥剤・有機化合物混合物が配置されているガラス封止板を貼り合わせ、有機EL素子を得た。このときの接着剤は、エポキシ系光硬化型接着剤を用いた。また、比較サンプルとして、前記乾燥剤・樹脂混合物を塗布しない封止板を貼り合わせたサンプルを用意した。

【0093】得られた各有機EL素子10サンプルを、60℃-RH95%の保存条件下で10mA/cm²の電流密度で連続駆動させ、500時間駆動した後に発光面を観察して各画素のダークスポットを観察した。その結果、本発明サンプル1, 2は直径50μm以下のダークスポットが2個程度発見されたにとどまったが、比較サンプルでは、直径50μm以上のダークスポットが15個以上確認された。

【0094】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、駆動時間の経過に伴う輝度の低下、ダークスポットの発生、拡大といった素子の経時劣化を有効に抑制し、初期性能を長期間維持できるとともに、簡単な封止工程で製造でき、しかも低コストの有機EL素子を実現することができる。

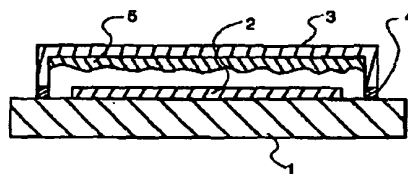
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 有機EL構造体
- 3 封止板
- 4 接着剤
- 5 乾燥剤と有機化合物との混合物

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 鬼塚 理

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 遠藤 広行

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72)発明者 早川 敏雄

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB00 AB02 AB06 AB12 AB13

AB18 BB01 BB05 BB06 CA01

CB01 DA00 DA01 DB03 EB00

FA01 FA03